

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

**2 749 844**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

**97 01849**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 04 B 28/06, C 04 B 20/00, E 21 B 33/13, 33/14  
//C 04 B 111:70

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②2 Date de dépôt : 12.02.97.

③0 Priorité : 18.06.96 FR 9607554.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 19.12.97 Bulletin 97/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMPAGNIE DES SERVICES  
DOWELL SCHLUMBERGER SA SOCIETE  
ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : VILLAR JOHN, BARET JEAN  
FRANCOIS, MICHAUX MICHEL et DARGAUD  
BERNARD.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : ETUDES ET PRODUCTIONS  
SCHLUMBERGER.

⑤4 COMPOSITIONS DE CIMENTATION ET APPLICATION DE CES COMPOSITIONS POUR LA CIMENTATION DES  
PUITS PETROLIERS OU ANALOGUES.

⑤7 La présente invention a pour objet une composition de  
cimentation pour puits pétrolier ou analogues à base d'un  
ciment hydraulique alumineux, de particules fines, de mi-  
crosphères creuses et d'eau en quantité telle que la poro-  
sité est comprise entre 25% et 50%, d'un dispersant, d'un  
accélérateur de prise du ciment alumineux et d'éventuels  
autres additifs conventionnels.

L'invention est utilisée notamment pour la cimentation de  
tubes conducteurs en zones arctiques ou dans des forages  
en eau profonde.

FR 2 749 844 - A1



**Compositions de cimentation et application  
de ces compositions pour la cimentation  
des puits pétroliers ou analogues**

- 10 La présente invention est relative aux techniques de forage de puits pétroliers, à gaz, à eau, géothermiques et analogues. Plus précisément, l'invention concerne des compositions de cimentation plus particulièrement adaptée aux basses températures.

Après le forage d'un puits pétrolier ou analogue, un tubage (casing) ou encore un tube enroulé (coiled tubing) est descendu dans le forage et cimenté sur tout ou partie de sa  
15 hauteur. La cimentation permet notamment de supprimer les échanges de fluides entre les différentes couches de formation traversées par le forage, prévenir des remontées de gaz par l'annulaire entourant le tubage ou encore limiter les entrées d'eau dans le puits de production. Elle a aussi bien sûr pour but principal d'assurer la tenue du tubage.

- 20 Dans le cas notamment des forages en mer, un soin tout particulier doit être apporté à la première partie du tubage dite tube conducteur (conductor pipe) descendue en tête de puits, dans ce cas au fond de l'eau, car cette colonne initiale sert de guide pour la suite du forage de sorte que la tolérance pour son inclinaison n'excède pas quelques degrés.

- 25 Peu profond, le tube conducteur est très sensible à la température en tête de puits. Pour les forages en eau profonde, cette température est celle des fonds océaniques, 4°C. Dans les zones arctiques, elle peut être en dessous de 0°C. Or, les ciments pétroliers sont normalement conçus pour une température de plus de 50°C, avec un temps de prise d'autant plus long que la température est basse. A la limite, dans les  
30 zones arctiques, les coulis de ciment Portland ordinairement utilisés peuvent geler.

5 Différents additifs visant notamment à accélérer les temps de prise sont connus mais dans ces conditions extrêmes, ils atteignent leurs limites avec des effets négatifs rédhibitoires sur la qualité du coulis de ciment ainsi que sur celle du ciment durci. De ce fait, on a développé des formulations basées sur des ciments spécifiques essentiellement réparties selon deux classes : les formulations à base de plâtre et les  
10 formulations à base de ciments alumineux. Les formulations à base de plâtre, ou plus exactement de mélange plâtre/ciment Portland, sont préférées par de nombreux auteurs aux formulations à base de ciments alumineux car les ciments alumineux dégagent beaucoup de chaleur en laps de temps très court ce qui peut conduire en zone arctique au dégel de la formation entourant le trou de forage. (voir  
15 FR 2 673 620; US 3 581 825; US 3 891 454; US 4 176 720; US 4 482 379; US 5 346 550; US 5 447 198).

Néanmoins, les temps de prise restent longs. En particulier l'attente après cimentation (Waiting On Cement =WOC) c'est à dire la période qui s'écoule entre le pompage et le moment où le ciment développe une résistance suffisante pour supporter le tube  
20 conducteur, est d'une vingtaine d'heures voire beaucoup plus. Or pendant toute cette période, les opérations de forage sont interrompues et l'équipe de forage immobilisée, ce qui représente des coûts annexes très grands.

Par ailleurs, les fonds océaniques sont souvent de type sableux, mal consolidés. De ce fait, il faut utiliser des coulis de ciment de faible densité, généralement comprise entre  
25 11 et 13 ppg (pounds per gallon soit de 1.32 g/cm<sup>3</sup> à 1.56 g/cm<sup>3</sup>). De façon basique, l'allègement d'un coulis de ciment est obtenu en augmentant la quantité d'eau et - pour éviter les phénomènes de séparation des phases liquides et solides - la viscosité de la phase liquide par l'ajout notamment de bentonite ou de silicate de sodium. Si pour un ciment ordinaire le rapport massique eau/solides est normalement compris  
30 entre 38 et 46%, pour des coulis d'aussi faible densité, ce rapport est couramment de plus de 50% ou même plus de 60%. De telles quantités d'eau ont pour conséquence un retard du développement de la résistance à la compression et donc un allongement de l'attente après cimentation.

- 5 Il est aussi connu d'alléger le coulis par addition d'un gaz inerte (mousse de ciment ; voir US 5 484 019) ou des matériaux légers tels que de la poussière de silice (FR 2 463 104), des billes creuses en céramique ou verre (US 3 804 058; US 3 902 911 ou US 4 252 193). Ces matériaux permettent de réduire mais non de supprimer la
- 10 développement de la résistance à la compression est moins retardé. Néanmoins, la quantité d'eau requise reste élevée et après 24 heures, la résistance à la compression reste très faible, n'excède généralement pas 600 psi (4136 kPa).

- Une formulation de type ciment alumineux/eau/microsphères est connue du brevet des Etats Unis d'Amérique 4 234 344 relatif à des compositions de cimentation
- 15 soumises à des températures élevées, en particulier pour un puits d'injection de vapeur. Pour un puits expérimental, ce brevet indique l'utilisation d'une formulation constituée de 100 parties (en poids) de Ciment Fondu (marque d'un ciment alumineux à 40% d'alumine commercialisé par la société Lafarge, France), 55,5 parties de billes de verre creuses, 65 parties de farine de silice, 0,5 parties de dispersant et 110 parties
- 20 d'eau. Aucune donnée n'est fournie sur le temps de prise et la résistance à la compression.

La présente invention a pour but de nouvelles formulations de cimentation basse température, basse densité, capable d'un développement rapide de la résistance à la compression.

- 25 Ce but est atteint selon l'invention par une formulation basée sur un ciment hydraulique alumineux, qui se caractérise d'une part, par une très faible porosité, (la porosité est égale au rapport du volume d'eau sur le volume total du coulis) typiquement comprise entre 0,25 et 0,50 et de préférence entre 0,30 et 0,40 et d'autre part par l'addition d'un matériau léger et de particules fines.
- 30 De façon générale, un agent dispersant est ajouté à la composition ainsi qu'un agent accélérateur de prise du ciment, les agents dispersants connus de l'art ayant généralement un effet retardateur sur la prise du ciment qui doit être compensé. De façon paradoxale cet effet retardateur est d'ailleurs souhaité au moment de la

- 5     préparation du coulis car le mélange est effectué en surface, donc à une température souvent voisine de 20°C de sorte que le coulis a plus tendance à prendre sur la plateforme d'exploitation que dans le puits. D'autres additifs conventionnels peuvent être ajoutés, citons en particulier des agents anti-mousse ou des agents de contrôle de filtrat ou de contrôle de la migration des gaz.
- 10    De préférence, les particules solides du mélange sont dans des proportions respectives telles que la compacité du mélange est maximale. L'ajout de particules fines permet ainsi d'obtenir des valeurs de PVF (Packing volume fraction) de préférence supérieure à 0,75 et de préférence encore supérieure à 0,8. De cette façon, le mixage de la formulation ne pose pas de difficultés particulières même avec des porosités
- 15    aussi basses que dans le cas de l'invention. D'autre part, on obtient ainsi des rhéologies très satisfaisantes favorables à des bonnes conditions de pompage avec, en particulier, une quasi absence de sédimentation.

La fraction du mélange constituée par des particules fines peut être constituée notamment par du quartz ou verre broyé, carbonate de calcium finement broyé, de la

20    silice de taille micronique (micro-silice), du noir de carbone, des poussières d'oxyde de fer, des boues rouges ou cendres volantes tamisées. De façon générale, les produits qui conviennent sont les produits compatibles avec le ciment alumineux et dont le diamètre moyen est de l'ordre de 2 à 100 fois plus petits que le diamètre moyen des particules de ciment (c'est à dire entre 0,075  $\mu$  et 7,5  $\mu$ ). Le quartz, matériau cristallin

25    peu réactif est plus particulièrement préféré.

Les ciments alumineux considérés dans le cadre de la présente invention sont des ciments dont la teneur en aluminat monocalcique (CA) est supérieure ou égale à 40%, avec par comparaison avec les ciments ordinaires notamment du type Portland, une teneur en silice tout particulièrement faible. Parmi les produits commerciaux

30    susceptibles d'être utilisés dans le cas de la présente invention citons notamment le Ciment Fondu, le Secar 51 (Lafarge), le ciment alumineux CA14M de la société Alcoa ou la Lumnite.

5 Par hydratation, CA forme un composé hexagonal CAH<sub>10</sub> qui correspond à un développement très rapide de la résistance à la compression. A 20°C, 80% de la résistance finale est atteinte en 24 heures alors que cela peut prendre plusieurs jours avec un ciment de type Portland. De ce fait, les ciments alumineux sont des candidats remarquables pour les applications ici envisagées. Toutefois, les ciments alumineux  
10 sont considérés comme très sensibles aux contaminants et sont de ce fait peu utilisés.

Comme mentionné plus haut, les formulations selon l'invention ont des porosités très faibles, et d'autant plus remarquables que des densités parmi les plus basses sont souhaitées. La faible densité requise est obtenue non pas en ajoutant des quantités plus importantes d'eau comme selon l'art mais par addition d'un matériau très léger  
15 constitué par exemple des microsphères creuses, de préférence d'une densité inférieure à 0,8. De préférence, les microsphères utilisées ont un diamètre moyen compris entre 2 et 20 fois le diamètre moyen des particules de ciment alumineux. Conviennent tout particulièrement des silico-aluminate ou céosphères, résidu obtenu lors de la combustion de charbon, dont le diamètre moyen est de l'ordre de 150  $\mu$  (soit  
20 environ 10 fois le diamètre moyen du Ciment Fondu). Conviennent également des billes de verre creuses.

De préférence, la phase solide de la composition est constituée pour 35 à 65% (en volume) de céosphères, pour 20 à 45% de ciment alumineux et pour 5 à 25% de particules fines. Dans une variante plus spécialement préférée, une partie du ciment  
25 alumineux est remplacée par de la farine de silice (ajoutée dans une quantité généralement comprise entre 5 et 30% en volume de la phase solide. Des cendres volantes ou du laitier résidu de hauts-fourneaux (slag) peuvent être également utilisés comme matériau de substitution partielle du ciment alumineux. Avec l'ajout d'un tel agent 'diluant' - farine de silice, cendres volantes ou laitier -, le ciment alumineux ne  
30 représente qu'environ un tiers de la fraction solide de la formulation de sorte que la chaleur dégagée par la réaction d'hydratation du ciment est minimisée. Par ailleurs, comme enseigné dans le brevet US 3 581 825, la réaction d'hydratation peut être modulée par addition d'une petite quantité d'argile (notamment attapulgite ou de préférence bentonite).

- 5 Si les sédiments au travers desquels le puits est foré sont particulièrement instables la densité du coulis de ciment peut devoir être ajustée à une valeur inférieure à ce qui peut être réalisé avec des microsphères creuses. Dans ce cas on utilisera à titre de matériau des bulles d'azote ou d'air pour alléger le coulis de la façon souhaitée. La fabrication de ciment mousse est bien connue par les hommes de l'art et de nombreux
- 10 puits de pétrole sont aujourd'hui traités avec de tels ciments. La quantité des gaz incluse dans le ciment ("qualité" de la mousse) varie entre 10 et 60 %, les meilleurs résultats sont généralement atteints entre 20 et 40 %. La formulation selon l'invention est donc constituée d'un coulis de base fait à partir d'un ciment alumineux pouvant être éventuellement mélange à d'autres particules minérales soit plus grosses, soit plus
- 15 fines, comme cela est décrit ci-dessus.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses de l'invention ressortent de la description faite ci-après de tests établis pour différents exemples de compositions d'additifs, en référence aux figures qui représentent :

- Figure 1 : une courbe caractéristique de la prise d'un ciment alumineux, dans des conditions statiques, pour des températures comprises entre 20°C et 50°C.
- Figure 2 : une courbe caractéristique du développement de la résistance à la compression d'un ciment alumineux placé à 10°C.
- Figure 3 : une courbe caractéristique de la prise d'un ciment alumineux, dans des conditions dynamiques, pour des températures comprises entre 10°C et 30°C.
- 25 • Figure 4 : une courbe illustrant l'effet retardateur d'un agent dispersant sur la prise d'un ciment alumineux.
- Figure 5 : une courbe illustrant l'effet accélérateur de prise obtenu avec du carbonate de lithium.
- Figure 6 : une courbe de distribution des particules du ciment alumineux utilisé
- 30 pour les tests reportés dans le présent document.
- Figure 7 : une courbe de distribution de différentes particules fines convenant à l'invention.

Les ciments alumineux considérés dans le cadre de la présente invention sont des ciments dont la teneur en aluminat monocalcique est supérieure ou égale à 40%,

- 5 avec pour phases minéralogiques secondaires essentiellement  $C_{12}A_7$ ,  $C_2S$ , des ferrites,  $C_4AF$ , ces phases minéralogiques étant données selon la nomenclature couramment utilisée pour le ciment :  $C = CaO$ ,  $A = Al_2O_3$ ,  $S = SiO_2$ ,  $F = Fe_2O_3$ . Convient tout particulièrement le ciment alumineux commercialisé par la société Lafarge sous la dénomination Ciment Fondu qui est constitué de (pourcentages pondéraux:  $Al_2O_3$
- 10 (37,5-41,5%),  $CaO$  (36,5-39,5),  $SiO_2$  (2,5-5,0) et  $Fe_2O_3+FeO$  (14,0-18,0) .

Pour le Ciment Fondu, l'analyse dans des conditions statiques de la prise, met en évidence une croissance régulière des temps de prise quand la température décroît jusqu'à environ 30°C et, de façon très caractéristique, une diminution des temps de prise pour des températures plus basses. Ceci ressort par exemple des tests reportés

15 figure 1 obtenus avec un coulis simplement constitué de ciment fondu, d'eau (rapport massique  $\frac{\text{eau}}{\text{ciment}} = 0,46$ ) et d'un agent anti-mousse à 0,05 gal/sk (concentrations en gallons par sac de ciment de 94 livres ; une concentration de 0,1gal/sk ou 0,1 gps correspond ainsi à 0,90 litre de dispersant pour 100 kg de ciment). Le flux thermique dégagé par la réaction d'hydratation est inscrit en ordonnées.

- 20 Pour de faibles porosités, les ciments alumineux présentent par ailleurs un développement particulièrement rapide de la résistance à la compression. Ainsi avec un coulis identique à celui utilisé pour le test précédent - mais avec un rapport massique eau/ciment de 40% on peut constater sur la figure 2 qu'après 10 heures seulement de prise à 10°C (sous une pression de 400 psi (2758 kPa), environ 80% de
- 25 la résistance finale est déjà atteinte.

A noter toutefois que dans des conditions dynamiques, c'est à dire dans les conditions de mesure préconisées par l'API (American Petroleum Institute) Spec. 10 pour la mesure du temps de prise ou "Thickening time", le comportement du coulis de ciment est très différent. La figure 3 représente l'évolution au cours du temps de la

30 consistance d'un coulis préparé dans les conditions du test de la figure 1. La consistance est mesurée en unités BC standardisées. De façon générale, on ne pompe pas un coulis dont la consistance est supérieure à 100 BC. On constate que le coulis passe en quelques minutes d'une consistance inférieure à 10 BC à la consistance



- 5 limite de 100 BC. D'autre part, et contrairement à ce que laissait prédire les tests en conditions statiques, le temps de prise augmente sensiblement entre 30°C et 10°C.

Les formulations utilisées dans les tests précédents ne comportent pas d'agent dispersant. Or, si dans les conditions d'un laboratoire il est possible de préparer de telles formulations en agitant très fortement au moment du malaxage, un agent  
10 dispersant est en pratique nécessaire dès que les quantités préparées deviennent importantes. Les agents dispersants conventionnels sont généralement compatibles avec les ciments alumineux. Citons en particulier l'acide citrique, les sels de sodium notamment le gluconate de sodium, des dérivés sulfonates tel que des polyméline sulfonates ou des polynaphtalène sulfonates, notamment le polynaphtalène sulfonate  
15 de sodium/formaldehyde. Ces dispersants ont toutefois un effet retardateur important sur la prise du ciment. Ainsi, comme montré à la figure 4, à 20°C, avec un coulis constitué de Ciment Fondu et d'eau (46% en rapport massique), le temps de prise est presque doublé par l'addition de 0,01% de gluconate de sodium.

Cet effet retardateur de prise peut être compensé selon l'invention par l'addition de  
20 silicate de sodium, d'hydroxyde de calcium, d'hydroxyde de lithium ou encore d'un sel de lithium notamment du carbonate de lithium. Cet effet accélérateur sur la prise du ciment alumineux est montré figure 5 où on a reporté en fonction du temps le flux de chaleur dégagée par la réaction d'hydratation d'une formulation simplement constituée de Ciment Fondu et d'eau (46% d'eau par poids de ciment), à 20°C, en  
25 faisant varier la concentration en carbonate de lithium. De façon remarquable, l'effet est relativement progressif de sorte que le temps de prise peut être modulé pratiquement à volonté en fonction des besoins.

Avec des formulations de type ciment/microsphères/eau, comme dans le cas du brevet US 4 234 344, des quantités importantes d'eau sont nécessaires pour pouvoir pomper  
30 le mélange ce qui a un effet très défavorable sur le développement de la résistance à la compression. Dans le cas de l'invention, les propriétés rhéologiques recherchées sont obtenues notamment grâce à l'ajout de particules fines qui permettent notamment d'augmenter la compacité du mélange de solides. Les formulations sont de préférence telles que le PVF du mélange est supérieur à 0,8 et de préférence encore à 0,85 -

5 autrement dit des taux de compacité extrêmement élevés. Ceci peut être obtenu  
notamment en se plaçant dans les conditions préconisées dans le brevet français  
FR-2 704 218: au moins 3 espèces solides à granulométries disjointes dont au moins  
une est constituée par des particules fines, dans des proportions relatives maximisant  
la compaction (avec un PVF, ou fraction volumique des particules solides à la  
10 compaction, maximum ou proche de son maximum pour la combinaison choisie  
d'espèces solides), et une concentration en matières solides dans le coulis au-dessus  
du seuil de concentration où apparaît le régime dit de sédimentation collective.

La distribution granulométrique d'un ciment alumineux de type Ciment Fondu à 40%  
(Lafarge - France) est très voisine de celle d'un ciment Portland classe G comme on  
15 peut le constater à l'aide de la figure 6. Le diamètre moyen des particules est voisin de  
15 $\mu$ . Les céosphères ont un diamètre moyen d'environ 150 $\mu$ .

A partir de ces deux matériaux, pour obtenir une compacité du mélange de solides  
élevée, la fraction fine du mélange doit être constituée de particules dont le diamètre  
moyen est compris entre 0,1 et 5 microns. Tel est notamment le cas avec des  
20 particules telles que celles dont la courbe de distribution granulométrique est  
représentée à la figure 7: boues rouges, noir de carbone, poussières d'oxyde de fer,  
cendres volantes passées au crible, carbonate de calcium fin ou quartz broyé fin. Tel  
est aussi le cas avec des latex styrène-butadiène tels que ceux décrits dans le brevet  
EP-0 091 377 ou encore l'oxyde de titane fin utilisé comme pigment dans les  
25 peintures.

Les cendres volantes sont un produit résiduel de la combustion du charbon,  
notamment dans les centrales électriques thermiques. Dans les installations modernes,  
les brûleurs sont alimentés avec un charbon préalablement pulvérisé. La fraction  
imbrûlée est vaporisée dans les fumées et condense après refroidissement sous forme  
30 de particules finement divisées approximativement sphériques. Les électrofiltres des  
cheminées captent toutes les particules de moins de 200  $\mu$  de sorte que la distribution  
granulométrique des particules est à peu près la même que celle d'un ciment  
ordinaire. Après passage au crible, en particulier un crible de 50 microns, on obtient  
une majorité de particules dont le diamètre est compris entre 1 et 10 microns et qui

- 5 peuvent notamment convenir à titre de particules fines pour des formulations conformes à l'invention.

### Exemple 1:

- On a préparé selon les normes API différents coulis de ciment à base de Ciment Fondu (Lafarge). Pour toutes les formulations, la porosité a été fixée à 40%, la densité du coulis est de 1,56 g/cm<sup>3</sup> ( 13 ppg). La fraction solide du mélange est constituée  
10 outre le Ciment Fondu (densité 3,23), de microsphères creuses de type Cénosphères (densité 0,75 ; référence D124 de la société Schlumberger Dowell) et de quartz finement broyé (densité 2,65 ; référence E600 de la société Sifracco, France) identique  
15 correspondent à des fractions volumiques de la fraction solide (BVOB= "by volume of blend").

- Pour les additifs, dispersant et accélérateur, la quantité indiquée est la quantité ajoutée en grammes pour un volume standard de 600 ml de coulis de ciment. On a utilisé du carbonate de lithium comme accélérateur de la prise du ciment et comme dispersant,  
20 de l'acide citrique (référence D45 de la société Schlumberger Dowell).

#	Ciment Fondu (% vol.)	Sphères creuses (% volume)	Fines (% volume)	Dispersant (g/600ml)	Accélérateur (g/600ml)
1	40	50	10	0	0
2	40	50	10	1	0
3	40	50	10	1	0,01
4	40	50	10	1	0,02

- Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus en ce qui concerne la rhéologie du coulis (PV <sup>i</sup>: Viscosité plastique, Ty <sup>ii</sup> : Seuil de cisaillement), le volume d'eau libre FW <sup>iii</sup> (Free Water) et le temps de prise TT <sup>iv</sup> (Thickening Time). Les mesures ont été  
25 effectuées à 4°C, dans les conditions API.

#	PV <sup>i</sup>		Ty <sup>ii</sup>		FW <sup>iii</sup>	TT <sup>iv</sup>
	cP	Pa.s	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa	ml	h:min
1	210	0,21	23	11,01	0	06:12
2	198	0,198	2,8	1,34	0	>8:00
3	204	0,204	4,2	2,02	0	05:30
4	216	0,216	7,1	3,41	0	03:08

5

Les formulations testées sont parfaitement stables et on n'observe aucune tendance à la sédimentation comme le montrent les volumes nuls d'eau libres. En l'absence de dispersant (test #1) le seuil de cisaillement du mélange est un peu élevé. D'autre part, le temps de prise reste long. Une telle formulation a de ce fait été écartée.

- 10 L'ajout d'un dispersant (test #2) permet d'abaisser le seuil de cisaillement mais le coulis ne prend plus. Cet effet retardateur est largement compensé par l'ajout d'une faible quantité de carbonate de lithium (test #3). Le temps de prise est de l'ordre de 3 heures avec une concentration en sel de lithium de 0,033 grammes par litre de coulis. (test #4).

15 **Exemple 2:**

- On a repris les formulations de l'exemple 1 - avec une porosité toujours fixée à 40% - mais en remplaçant une partie du ciment alumineux par de la farine de silice (référence D66 de la société Schlumberger Dowell), une variété de silice dont la granulométrie est très voisine de celle du Ciment Fondu et d'une densité de 2,65. Les coulis #5, #6, #7 et #8 ont une densité de 1,52 g/cm<sup>3</sup> (12,7 ppg), le coulis #9 de 1,50 g/cm<sup>3</sup> (12,5 ppg).

#	Ciment Fondu (% vol.)	Farine de silice (% vol.)	Sphères creuses (% volume)	Fines (% volume)	Dispersant (g/600ml)	Accélérateur (g/600ml)
5	30	10	50	10	1,5	0
6	30	10	50	10	1	0,02
7	30	10	50	10	1,5	0,03
8	30	10	50	10	1,5	0,06
9	25	15	50	10	1,5	0,03

5

Les formulations ici testées correspondent à des fractions volumiques de compacité (PVF) élevés. Ainsi pour les tests #5 à #8, le PVF est de 0,836. Pour le dernier cas, il est de 0,834.

10 Les résultats obtenus à 4°C sont reportés dans le tableau suivant où on a indiqué de plus les valeurs de la résistance à la compression après 6 heures (<sup>v</sup>) et 24 heures (<sup>vi</sup>).

#	PV		Ty		FW	TT	CS 6 h <sup>v</sup>		CS 24 h <sup>vi</sup>	
	cP	Pa.s	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa	ml	h:min	psi	N/cm <sup>2</sup>	psi	N/cm <sup>2</sup>
5	222	0,222	2,5	1,19	0	>8:00	nulle		4300	2967
6	232	0,232	2,2	1,05	0	03:25	2833	1953	4120	2843
7	230	0,230	3,8	1,82	0	02:50	3230	2229	3980	2746
8	250	0,250	12	5,75	0	0:45	3700	2553	4040	2788
9	240	0,240	1,8	0,86	0	03:20	2540	1753	3120	2153

15 A nouveau, on obtient avec les formulations comportant un sel de lithium des temps de prise très courts et des contraintes de compression très élevées pour de telles températures. En modulant la quantité d'accélérateur, le temps de prise peut être très facilement allongé ou au contraire retardé en fonction des besoins.

D'autre part, les valeurs de la résistance à la compression sont particulièrement élevées. Rappelons à cet égard que des valeurs supérieures à 500psi sont difficilement obtenues avec les compositions selon l'art pour des températures semblables.

### Exemple 3:

20 Pour cet exemple, pour la fraction fine du mélange, on a remplacé le quartz fin par des cendres volantes passées au crible de 50 $\mu$  (densité 2,3 g/cm<sup>3</sup>).

#	Ciment Fondu (% vol.)	Farine de silice (% vol.)	Sphères creuses (% volume)	Fines (% volume)	Dispersant (g/600ml)	Densité du coulis (g/cm <sup>3</sup> )
11	40	0	50	10	1	1,56
12	30	10	50	10	1	1,52
13	25	15	50	10	1	1,50

- 5 Les formulations ont été testées à 4°C. Pour cet exemple 3, les mesures du temps de prise et de la résistance à la compression après 6 heures n'ont pas été réalisées. Pour cet exemple, la valeur de la résistance à la compression à 24 heures est significative des valeurs susceptibles d'être obtenues à court terme en présence de cendres volantes.

#	PV		Ty		FW ml	CS 24 h	
	cP	Pa.s	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa		psi	N/cm <sup>2</sup>
11	266	0,266	9	4,31	0	4520	3119
12	279	0,279	7	3,35	0	2640	1822
13	273	0,273	6	2,87	0	2280	1573

10

A nouveau, les rhéologies sont très satisfaisantes (la viscosité plastique peut paraître un peu élevée mais il faut souligner que comme précédemment, la porosité du coulis a été fixée à 40% seulement et qu'à un tel niveau, il est remarquable en soi que le coulis soit parfaitement mixable et pompable.

- 15 La résistance à la compression décroît à mesure de la diminution de la quantité de ciment alumineux dans le coulis. D'autre part, les performances rhéologiques sont légèrement inférieures, ce qui est notamment dû à une moindre compacité des mélanges. Les formulations à faible proportion de ciment alumineux reste néanmoins intéressante dans le cas où l'exothermicité de la réaction d'hydratation du ciment peut
- 20 poser problème. D'autre part, les ciments alumineux sont beaucoup plus onéreux que la farine de silice.

#### Exemple 4:

- On a vérifié que d'autres dispersants courants peuvent être utilisés en testant une formulation avec un dispersant de type PNS (Polynaphtalène Sulfonate; référence
- 25 D80 de la société Schlumberger Dowell) et un dispersant de type PMS (polyméline Sulfonate ; référence D145A de la société Schlumberger Dowell). Les coulis ont une densité de 1,52 g/cm<sup>3</sup>. L'accélérateur de prise du ciment est du carbonate de lithium.

#	Ciment Fondu (% vol.)	Farine de silice (% vol.)	Sphères creuses (% volume)	Fines (% volume)	Dispersant (type)	Dispersant (g/600ml)	Accélérateur (g/600ml)
14	30	10	50	10	PNS	3	0,03
15	30	10	50	10	PMS	3	0,03

5

Les formulations ont été testées à 4°C, avec des performances particulièrement satisfaisantes comme le montre le tableau de résultat ci-après:

#	PV		Ty		FW ml	TT h:min	CS 6 h		CS 24 h	
	cP	Pa.s	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa			psi	N/cm <sup>2</sup>	psi	N/cm <sup>2</sup>
14	235	2,35	12	5,76	0	2:20	2150	1482	3980	2746
15	243	0,243	17	8,16	0	1:50	2200	1517	3870	2670

#### 10 Exemple 5:

On a préparé deux nouvelles formulations en utilisant comme fraction fine une silice micronique (diamètre moyen des particules : 0,15 $\mu$ ). Le dispersant est un PMS (Référence D145A de la société Schlumberger Dowell). L'agent anti-mousse est la référence D047 de la société Schlumberger Dowell. Les coulis ont une densité de 1,56 g/cm<sup>3</sup>, correspondant à une porosité de 37,5% (test #16) et de 41,4% (test #17) pour un PVF respectivement égal à 0,875 et 0,857.

15

#	Ciment Fondu (% vol.)	Sphères creuses (% volume)	Micro-silice (% volume)	Eau (litre/tonne)	Dispersant (litre/tonne)	Anti-mousse (litre/tonne)
16	39,51	48,17	12,32	287,38	3	1
17	33,94	41,38	24,68	328,33	3	1

Les résultats des mesures à 4°C ont été rassemblés dans le tableau ci-après. Le temps de pompabilité correspond à une consistance de 100BC).

Propriétés du coulis	Test #16	Test #17
Viscosité Plastique cP [Pa.s]	nd	95,4 [0,954]
Seuil de cisaillement lbf/100ft <sup>2</sup> ) [Pa]	nd	0,2 [0,10]
Temps pour atteindre une résistance à la compression de ...50 psi [34 N/cm <sup>2</sup> ]	3:16	13:58
...500 psi [848 N/cm <sup>2</sup> ]	4:12	15:15
Résistance à la compression après... 24 heures (psi) [N/cm <sup>2</sup> ]	3760 [2593]	3349 [2309]
...48 heures (psi) [N/cm <sup>2</sup> ]	4203 [2898]	nd
Temps de pompabilité		3:45
Eau libre (ml)		0
Pertes de fluides (ml/30 min)		40

5

Les exemples reportés ci-dessus ne doivent pas être considérés comme limitatifs. En particulier, le principe de l'invention peut être appliqué à des compositions de cimentation de densité 'normale', voire même relativement élevée. Pour ce faire, on remplacera les microsphères creuses par des particules sphériques de même taille mais de plus grande densité.

10

#### Exemple 6:

On a préparé des coulis particulièrement allégés en ajoutant un gaz. Le gaz est ici de l'azote et le volume (ou qualité de la mousse) correspond au volume de gaz dans le ciment moussé. Les quantités de surfactant, de dispersant et d'accélérateur sont données par tonne de ciment. Les pourcentages volumiques donnés pour le ciment fondu, l'additif complémentaire (sable ou micro-sphères), la micro-silice et la porosité se réfèrent au volume du coulis de base avant moussage. La porosité du coulis

15



- 5 correspond à la fraction volumique d'eau dans le coulis de base, avant l'injection de gaz.

#	Ciment Fondu (% vol.)	Autre (% vol.)	Azote (% vol.)	Micro-silice (% volume)	Surfactant (litre/tonne)	Dispersant (litre/tonne)	Accélérateur (litre/tonne)	Porosité (% vol.)
18	70	0	30	0	25	2	0,03	58
19	60	0	30	10	25	1,5	0,02	40
20	62	0	25	13	20	1,5	0,02	45
21	45	18 <sup>1</sup>	30	7	25	2	0,01	40
22	45	18 <sup>2</sup>	15	13	20	1,5	0,02	40

<sup>1</sup> sable

<sup>2</sup> micro-sphères creuses

- La résistance à la compression après 24 heures (à une température de 4°C) est de 820 psi [565 N/cm<sup>2</sup>] pour le test 18, 980 psi [676 N/cm<sup>2</sup>] pour le test 19, 1240 psi [855 N/cm<sup>2</sup>] pour le test 20 et 1120 psi [772 N/cm<sup>2</sup>] pour le test 21. Pour le dernier test, l'emploi de micro-sphères permet l'obtention d'un coulis de base plus léger, ce qui réduit d'autant la quantité de gaz. La résistance à la compression alors obtenue est de 1560 psi [1076 N/cm<sup>2</sup>]. Ces valeurs sont certes très inférieures à celles obtenues lorsque le matériau léger est constitué de microsphères creuses mais sont néanmoins remarquablement élevée pour un ciment mousse compte tenu de la température de 4°C.

### Exemple 7:

- On a préparé des coulis en utilisant pour la fraction des fines du latex styrène butadiène. Les formulations sont données dans le tableau ci-après, les pourcentages étant donnés selon les cas par volume du mélange solide (BVOB), par poids de ciment

#	Ciment Fondu (% BVOB)	Sphères creuses (% BVOB)	Micro-silice (%BVOB)	Latex (gps)	Acide citrique (%BWOC)	Anti-mousse (gps)	Anti-sédimentation (%BWOC)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%BWOC)
23	40	55	5	-	0,025	0,03	-	-
24	40	55	5	3	0,1	0,05	0,2	0,008
25	45	55	-	3	0,1	0,05	0,2	0,01
26	45	55	-	2,2	0,025	0,05	0,2	-
27	45	55	-	1,8	0,025	0,05	0,2	-

5

Pour la formulation témoin n°23 sans latex, on a utilisé un agent anti-mousse référence D47 (marque de la société Schlumberger Dowell). Avec du latex, l'agent anti-mousse utilisé est la référence D144 (marque de la société Schlumberger Dowell).

#	Porosité	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	rapport eau/ciment	PV à 9°C		Ty à 9°C		Pertes de filtrat à 9°C
				cP	Pa.s	lb/100ft <sup>2</sup>	Pa	
23	42,0	1,49	0,556	162	0,162	3,8	1,82	>1000 ml
24	36,1	1,46	0,506	132	0,132	1,9	0,91	16 ml
25	35,0	1,48	0,434	164	0,164	6,7	3,21	22 ml
26	37,6	1,48	0,467	131	0,131	3,4	1,63	24 ml
27	39,0	1,48	0,483	126	0,126	4,3	2,06	76 ml

- 10 Les porosités tiennent compte de la fraction solide apportée par le latex. Le rapport eau/ciment est un rapport massique. Les pertes de filtrat ont été mesurées selon la norme API en 30 minutes.

- Comme on peut le constater dans le tableau ci-dessus, on peut obtenir des coulis ayant de très bonnes rhéologies et des pertes de filtrat très faibles. Les résultats concernant la prise du ciment sont également excellents comme montré dans le tableau suivant (les mesures par ultrasons sont effectuées à une pression de 2068 kPa (3000 psi). Les temps sont exprimés en heures: minutes, les résistances à la compression en kiloPascals.

#	TT à 9°C	TT à 20 °C	Mesures par ultrasons à 4°C			
			50 psi	500 psi	24 heures	48 heures
23	3:54	2:23	3:24	4:25	3806	4413
24	3:52	0:53	7:35	9:33	1875	2206
25	3:43	1:00	12:44	14:13	237	3420
26	>8:00	2:10	15:30	16:43	2827	4247
27	>7:00	1:14	12:20	13:29	3454	4144

5

## Revendications

1. Composition de cimentation pour puits pétrolier ou analogues essentiellement constituée
  - d'un mélange de solides comportant un composant médium comportant au moins un ciment hydraulique alumineux, des particules fines, et un matériau léger ;
  - d'eau, avec une porosité comprise entre 0,25 et 0,5 (de préférence entre 0,3 et 0,4) ;
  - d'un dispersant, d'un accélérateur de prise du ciment alumineux et d'éventuels autres additifs conventionnels.
2. Composition de cimentation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les proportions relatives entre les différents constituants solides du mélange sont telles que sa compacité est maximale.
3. Composition de cimentation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ledit ciment hydraulique alumineux est constitué pour au moins 40% d'aluminate monocalcique.
4. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau léger est constitué par des microsphères creuses.
5. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le mélange de solides comporte, en volume,
  - 20 à 45 parties de composant médium,
  - 5 à 25 parties de particules fines,
  - 35 à 65 parties de microsphères creuses.
6. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit composant médium est un mélange de ciment alumineux et d'un agent 'diluant' de granulométrie voisine du type farine de silice, cendres volantes ou laitier de hauts-fourneaux.

- 5     7. Composition de cimentation selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit agent 'diluant' est dans une proportion volumique comprise entre 5 et 30% du mélange de solides.
8. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que lesdites particules fines ont un diamètre moyen compris  
10    entre 0,01 et 0,5 fois le diamètre moyen des particules de ciment alumineux.
9. Composition de cimentation selon la revendication 5, caractérisée en ce que lesdites particules fines sont du type quartz ou verre broyé, carbonate de calcium finement broyé, microsilice, noir de carbone, poussière d'oxyde de fer, boues rouges ou cendres volantes tamisées, latex styrène-butadiène.
- 15   10. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que lesdites microsphères ont un diamètre moyen compris entre 2 et 20 fois le diamètre moyen des particules de ciment alumineux.
11. Composition de cimentation selon la revendication 10, caractérisée en ce que lesdites microsphères sont des cénosphères.
- 20   12. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dispersant est du type acide citrique, dérivé sulfonate tel que des polymélamine sulfonates ou des polynaphtalène sulfonates, notamment le polynaphtalène sulfonate de sodium/formaldehyde.
13. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes,  
25   caractérisée en ce que l'accélérateur de prise du ciment est un sel de lithium
14. Composition de cimentation selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'accélérateur de prise du ciment est du carbonate de lithium.
15. Composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre un agent anti-mousse.

- 5 16. Composition de cimentation selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comporte des bulles de gaz, la quantité de gaz incluse dans le ciment étant comprise entre 10 et 60% et de préférence entre 20 et 40%
- 10 17. Application d'une composition de cimentation selon l'une des revendications précédentes à la cimentation du tube conducteur d'un puits pétrolier ou analogue situé dans une zone arctique ou un forage en eau profonde.

FIG. 1

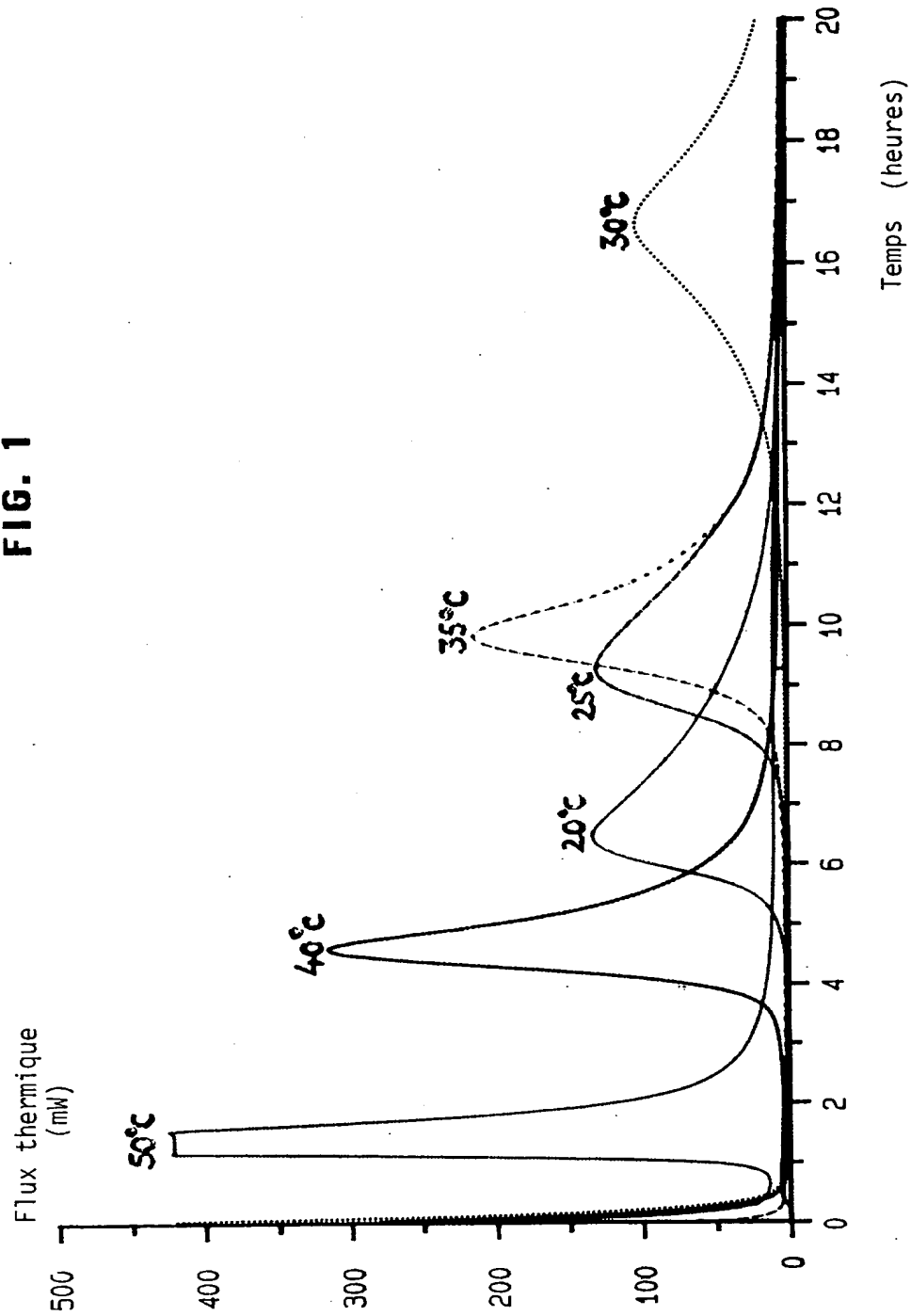


FIG. 2

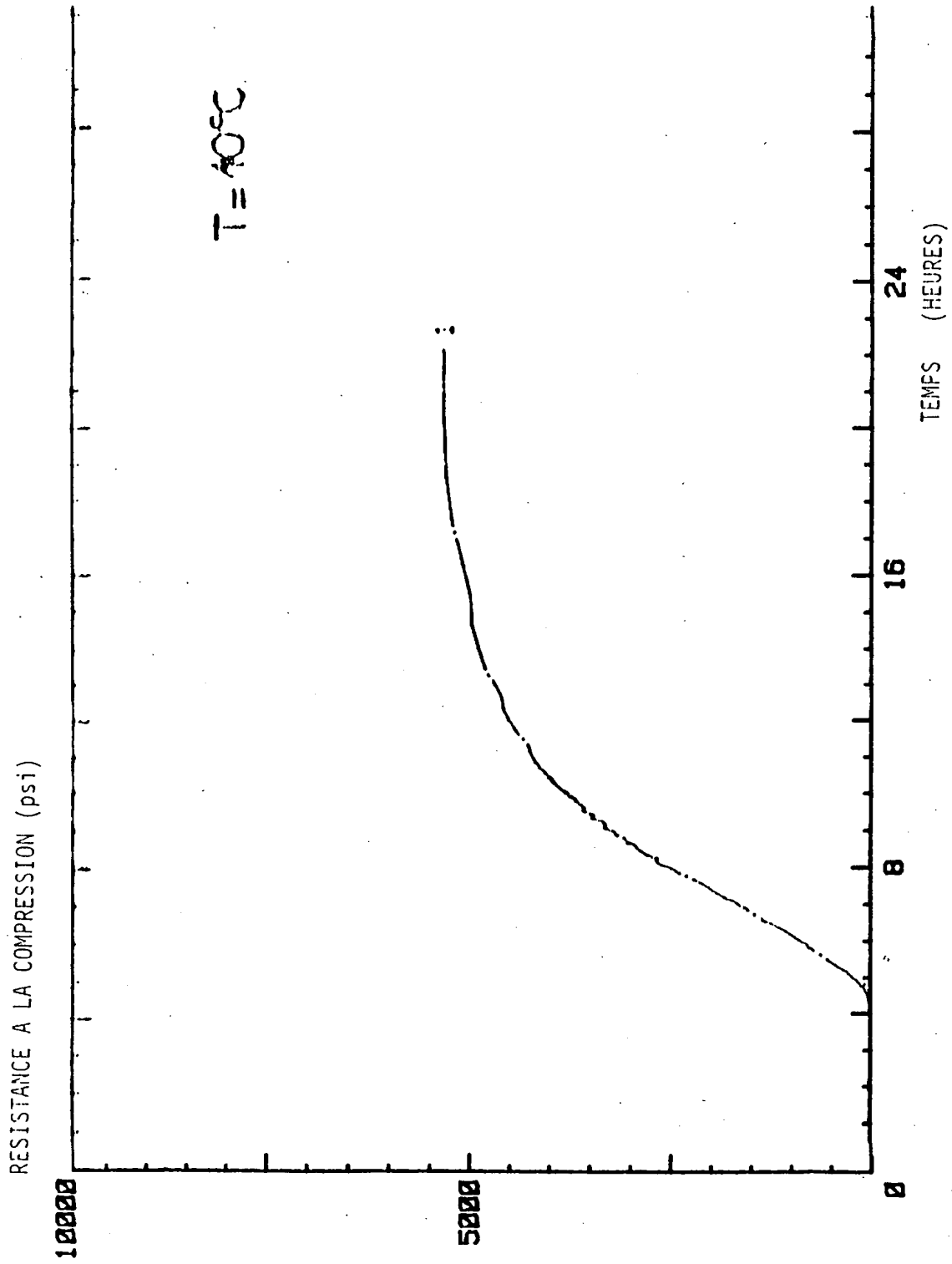
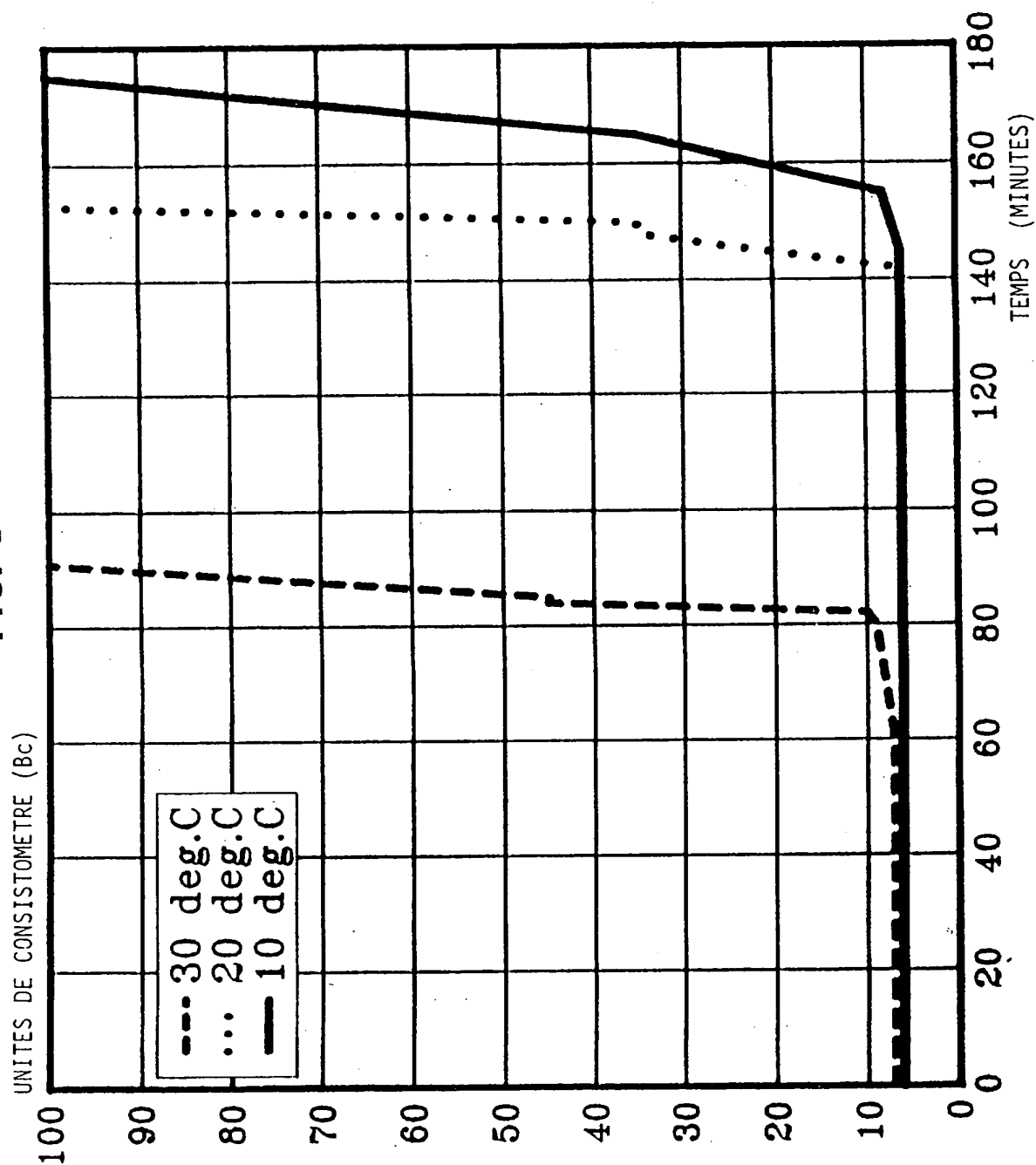


FIG. 3





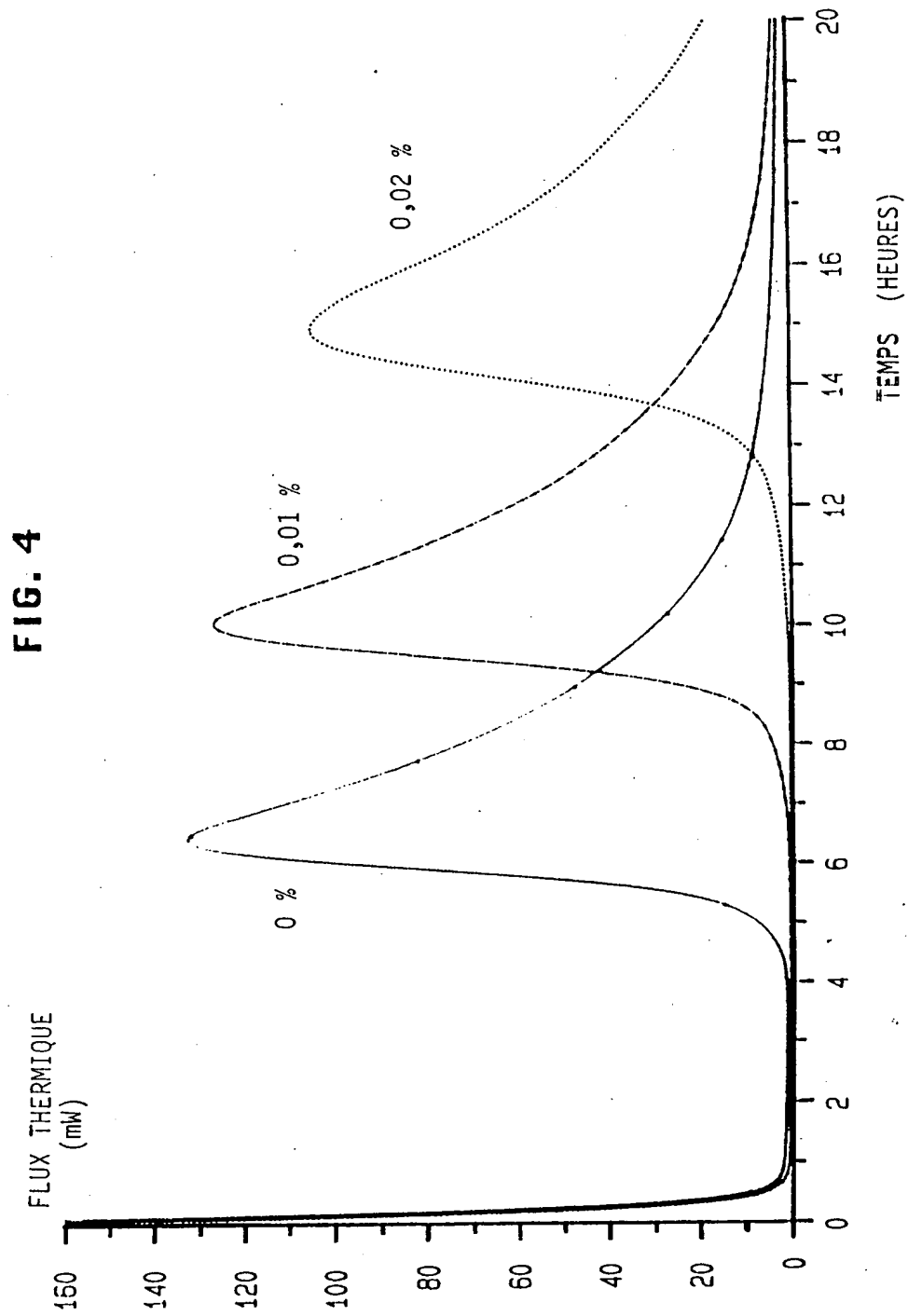
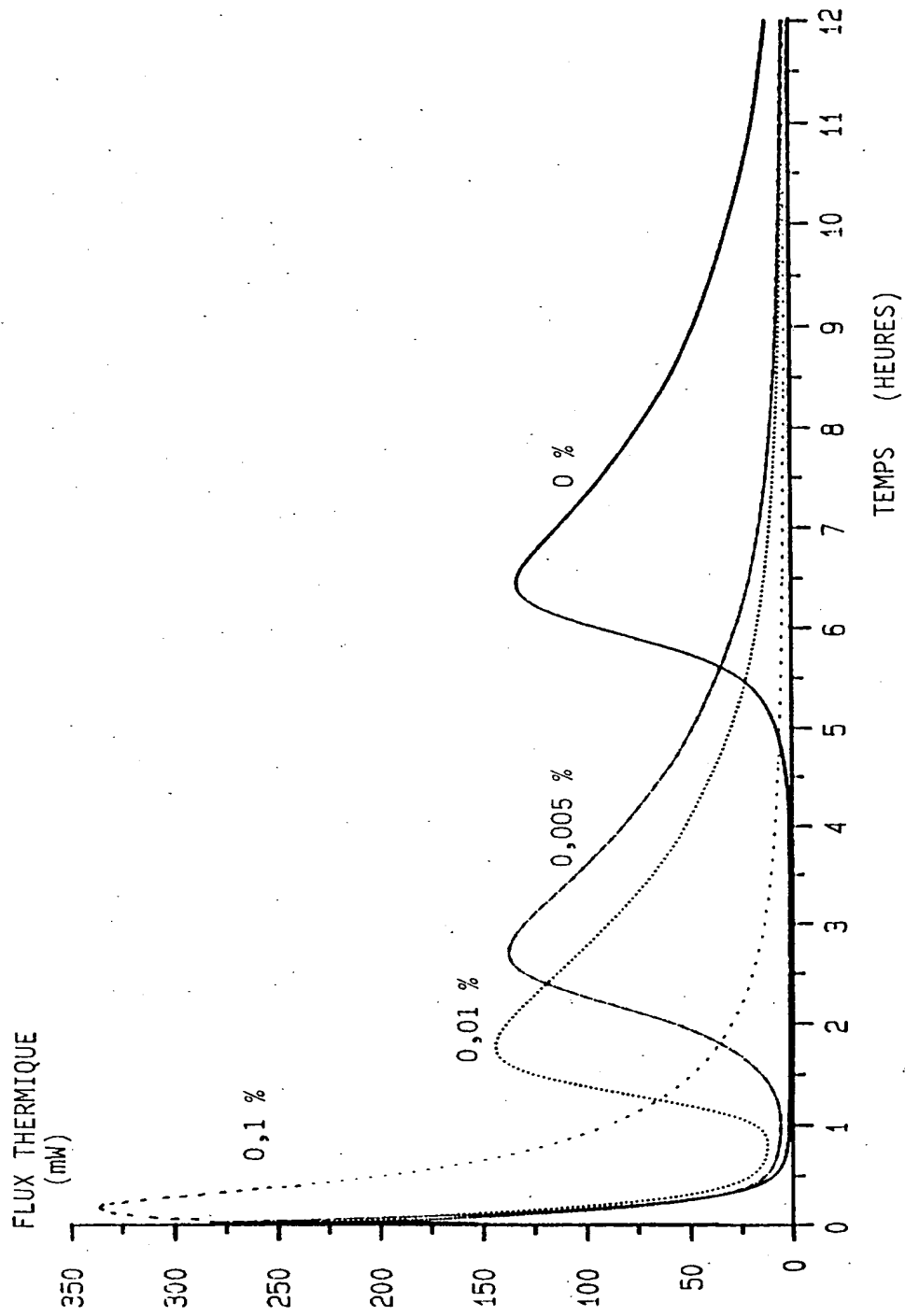


FIG. 5



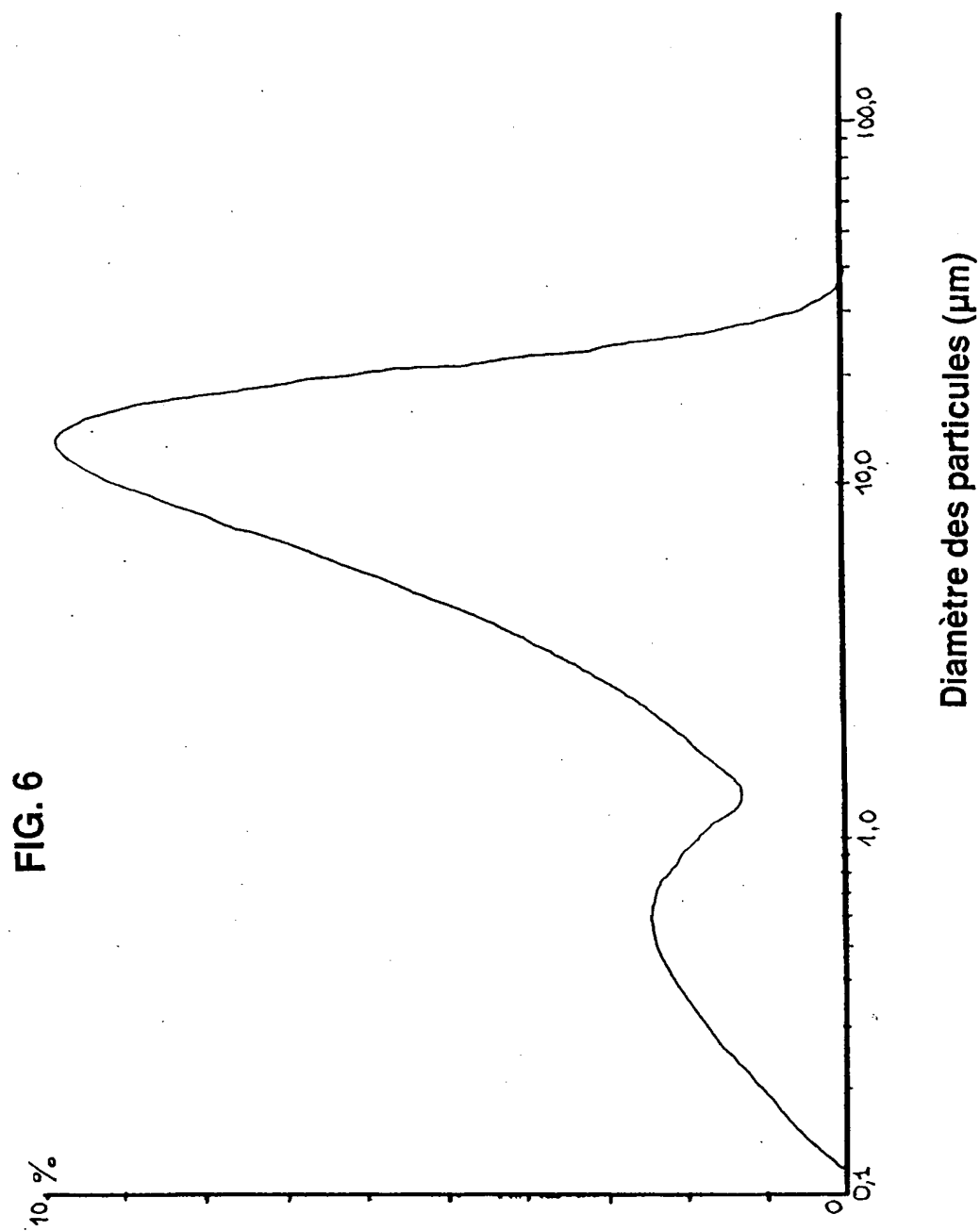


FIG. 7

